

CFO 16147 US /hda



日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 7月31日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-230963

[ST.10/C]:

[JP2001-230963]

出 願 人

Applicant(s):

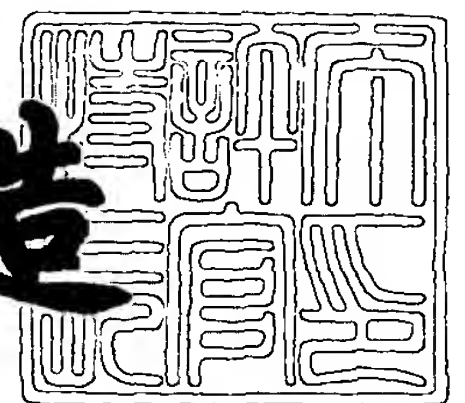
キヤノン株式会社

RECEIVED  
MAY 03 2002  
TC 1700

2002年 2月22日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2002-3009936

【書類名】 特許願

【整理番号】 4396013

【提出日】 平成13年 7月31日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 31/00

【発明の名称】 透明導電膜の形成方法及び光起電力素子の製造方法、該方法で形成した透明導電膜及び該透明導電膜を用いた光起電力素子

【請求項の数】 12

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

    【氏名】 木曾 盛夫

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

    【氏名】 越前 裕

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

    【氏名】 岡田 直人

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

    【氏名】 中山 明哉

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

    【氏名】 高井 康好

【特許出願人】

【識別番号】 000001007

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100096828

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡辺 敬介

【電話番号】 03-3501-2138

【選任した代理人】

【識別番号】 100059410

【弁理士】

【氏名又は名称】 豊田 善雄

【電話番号】 03-3501-2138

【選任した代理人】

【識別番号】 100110870

【弁理士】

【氏名又は名称】 山口 芳広

【電話番号】 03-3501-2138

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 004938

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0101029

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 透明導電膜の形成方法及び光起電力素子の製造方法、該方法で形成した透明導電膜及び該透明導電膜を用いた光起電力素子

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも表面が金属層からなる基板上に透明導電膜を形成する方法において、

第 1 の成膜速度で形成する第 1 工程と、第 2 の成膜速度で形成する第 2 工程とを有し、各工程の成膜速度の関係が、

$$2 \leq (\text{第 2 の成膜速度}) / (\text{第 1 の成膜速度}) \leq 100$$

を満たすことを特徴とする透明導電膜の形成方法。

【請求項 2】 前記第 1 工程で前記基板上に核を形成し、前記第 2 工程で基板表面及び前記核の表面の全域を覆って透明導電膜を形成することを特徴とする請求項 1 に記載の透明導電膜の形成方法。

【請求項 3】 前記第 1 工程での成膜厚さを  $1 \sim 100 \text{ nm}$  とすることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の透明導電膜の形成方法。

【請求項 4】 前記第 2 工程での成膜厚さを  $1 \mu\text{m}$  以下とすることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の透明導電膜の形成方法。

【請求項 5】 前記第 2 工程後に第 3 の成膜速度で透明導電膜を形成する第 3 工程を有し、各工程の成膜速度の関係が、

$$2 < (\text{第 2 の成膜速度}) / (\text{第 1 の成膜速度}) \leq 100$$

$$2 \leq (\text{第 3 の成膜速度}) / (\text{第 1 の成膜速度}) < 100$$

$$(\text{第 2 の成膜速度}) > (\text{第 3 の成膜速度})$$

を満たすことを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の透明導電膜の形成方法。

【請求項 6】 前記第 3 工程での成膜厚さを  $5 \mu\text{m}$  以下とすることを特徴とする請求項 5 に記載の透明導電膜の形成方法。

【請求項 7】 前記透明導電膜が、結晶であることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の透明導電膜の形成方法。

【請求項 8】 前記透明導電膜を形成する方法が、スパッタリングであるこ

とを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載の透明導電膜の形成方法。

【請求項 9】 前記第 2 工程において、プレスパッタしたターゲットを使用することを特徴とする請求項 8 に記載の透明導電膜の形成方法。

【請求項 1 0】 請求項 1 乃至 9 のいずれかに記載の方法で透明導電膜を形成する工程と、半導体層を形成する工程とを含むことを特徴とする光起電力素子の製造方法。

【請求項 1 1】 請求項 1 乃至 9 のいずれかに記載の方法で形成した透明導電膜。

【請求項 1 2】 請求項 1 乃至 9 のいずれかに記載の方法で形成した透明導電膜を有する光起電力素子。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、スパッタ装置による基板または／及び反射金属層上に積層される透明導電膜の形成方法、光起電力素子の製造方法及び該方法で形成した透明導電膜及び該透明導電膜を用いた光起電力素子に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

水素化非晶質シリコン、水素化非晶質シリコンゲルマニウム、水素化非晶質シリコンカーバイド、微結晶シリコン、多結晶シリコン、化合物半導体などからなる光起電力素子は、長波長における収集効率を改善するために、素子の裏面側に反射膜を設けている。このような反射膜の反射特性は、半導体材料のエネルギーバンド端に近くて、その吸収が小さくなる波長つまり 8 0 0 n m から 1 2 0 0 n m で有効な反射特性を示すことが望ましい。この条件を十分に満たすものは、金、銀、銅、アルミニウムといった金属である。

【 0 0 0 3 】

また、光起電力素子に入射した光を半導体活性層に閉じ込めるため、所定の反射範囲で光学的に透明な凹凸層を設けることもある。一般的にこのような凹凸層は、上記金属による反射膜と半導体活性層の間に設けられ、反射光を有効に利用

することにより短絡電流密度  $J_{sc}$  を改善する。この光閉じ込め層として用いられる透明導電膜の表面を凹凸形状にする方法としては、以下のような従来技術がある。

## 【 0 0 0 4 】

特開昭 6 3 - 4 5 6 号公報では、真空蒸着法によって多結晶金属酸化物の膜を形成する方法において、金属酸化物材料を加熱して  $15 \sim 30 \text{ \AA} / \text{sec}$  の蒸着速度とすることで、透明導電膜の表面に凹凸構造の膜を得る事が出来ることが記載されている。

## 【 0 0 0 5 】

特開平 8 - 3 2 0 9 4 号公報では、透明導電膜が少なくとも 2 層からなり、成膜温度または／及び成膜速度を制御し、そのうち 1 層が結晶の透明導電膜であり、1 層がアモルファスの透明導電膜とすることで、信頼性の高い太陽電池を得る事が出来ることが記載されている。

## 【 0 0 0 6 】

特開平 1 0 - 3 1 0 8 6 2 号公報では、成膜室を加熱、冷却した後、基板上に金属反射膜を形成し、活性酸素を接触させた後、透明導電膜を形成すると所望のテクスチャー構造で、反射率が高く、安価で、信頼性の高い反射膜と透明導電膜を安定して得られることが記載されている。

## 【 0 0 0 7 】

特開平 1 1 - 2 2 0 1 5 4 号公報では、基板上に金属反射膜を形成した後に、酸素を 5 0 % 以上含有する雰囲気中で第 1 透明導電膜を形成し、アルゴン雰囲気及び第 1 透明導電膜形成時より高温で第 2 透明導電膜を形成する。その結果、前記第 1 透明導電膜は結晶粒の c 軸を基板に平行となり、前記第 2 透明導電膜は結晶粒の c 軸を基板に垂直となることで凹凸に稜線が出来ない透明導電膜が形成でき、光起電力特性の向上や信頼性の高い太陽電池を得る事が出来ることが記載されている。

## 【 0 0 0 8 】

特開平 6 - 1 1 6 7 2 2 号公報では、長尺基板を移動させつつ、その上に金属層と透明導電膜を連続してスパッタ法で形成することが記載されている (R o 1

l t o R o l l 法)。

【0009】

このように、成膜速度の調整、透明導電膜を多層とすることで、ある程度良質な堆積膜を得る事が出来る。

【0010】

しかし、スパッタ法で良好な透明導電膜を低コストで量産する為には、以下に説明するような解決すべき問題がある。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

従来、光閉じ込め層として用いられる透明導電膜を光起電力素子の特性上、効果的な凹凸形状に成長させるには、膜厚を極端に厚くするまたは／及び成膜速度を極端に遅くするなどして堆積、形成しなければならなかった。このような薄膜形成方法では、材料コストの増大や成膜時間の増長といった問題があり、光起電力素子の製造コストを極めて高いものとしてしまう。また、単純に成膜速度を速くしただけでは良好な凹凸形状にすることは難しく、スパッタ放電の不安定化や膜質の低下を招く。

【0012】

したがって本発明の主たる目的は、低コスト化に有利な堆積形成方法により、光閉じ込め効果の高い凹凸形状を有する透明導電膜を短時間で形成することができ、光起電力素子の積層構造へ適用することで、光起電力特性を向上し、量産性を高めた透明導電膜の製造方法を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、高速なスパッタ成膜における膜特性および安定性を高いレベルで両立させるべく、特に成膜速度条件と堆積膜の表面形状、さらに素子構成との関係に着目して鋭意検討を行った。その結果、基板上へのスパッタ初期の成膜速度条件及び膜厚が透明導電膜の膜特性、膜構造及び素子特性の向上に効果があり、更により短時間での透明導電膜作製に対して大きな効果があることを見出し、以下の構成を有する本発明に到ったものである。



【 0 0 1 4 】

即ち本発明は、少なくとも表面が金属層からなる基板上に透明導電膜を形成する方法において、

第 1 の成膜速度で形成する第 1 工程と、第 2 の成膜速度で形成する第 2 工程とを有し、各工程の成膜速度の関係が、

$$2 \leq (\text{第 2 の成膜速度}) / (\text{第 1 の成膜速度}) \leq 100$$

を満たすことを特徴とする透明導電膜の形成方法である。

【 0 0 1 5 】

本発明の透明導電膜の形成方法は、更なる好ましい特徴として、

「前記第 1 工程で前記基板上に核を形成し、前記第 2 工程で基板表面及び前記核の表面の全域を覆って透明導電膜を形成すること」、

「前記第 1 工程での成膜厚さを 1 ～ 100 nm とすること」、

「前記第 2 工程での成膜厚さを 1 μm 以下とすること」、

「前記第 2 工程後に第 3 の成膜速度で透明導電膜を形成する第 3 工程を有し、各工程の成膜速度の関係が、

$$2 < (\text{第 2 の成膜速度}) / (\text{第 1 の成膜速度}) \leq 100$$

$$2 \leq (\text{第 3 の成膜速度}) / (\text{第 1 の成膜速度}) < 100$$

$$(\text{第 2 の成膜速度}) > (\text{第 3 の成膜速度})$$

を満たすこと」、

「前記第 3 工程での成膜厚さを 5 μm 以下とすること」、

「前記透明導電膜が、結晶であること」、

「前記透明導電膜を形成する方法が、スパッタリングであること」、

「前記第 2 工程において、プレスパッタしたターゲットを使用すること」、を含む。

【 0 0 1 6 】

また本発明は、上記本発明の透明導電膜を形成方法で透明導電膜を形成する工程と、半導体層を形成する工程とを含むことを特徴とする光起電力素子の製造方法である。

【 0 0 1 7 】



また本発明、上記本発明の透明導電膜を形成方法で形成した透明導電膜である。

【 0 0 1 8 】

さらに本発明は、上記本発明の透明導電膜を形成方法で形成した透明導電膜を有する光起電力素子である。

【 0 0 1 9 】

本発明の透明導電膜の形成方法によれば、透明導電膜の各形成工程の成膜速度比を管理することで、光起電力素子の裏面反射膜として最適な表面形状を実現できると共に、透明導電膜の形成速度を高めることが可能であり、光閉じ込め効果の高い凹凸形状を有する透明導電膜をより短時間で形成することができる。そして、この透明導電膜を用いることで、光電変換効率が良好でかつ信頼性の高い光起電力素子を低コストで作製する事が可能である。

【 0 0 2 0 】

以上の構成を有する本発明と前述した従来技術とでは思想的及び具体的構成において大きく異なる。

【 0 0 2 1 】

即ち、特開昭 6 3 - 4 5 6 号公報は、成膜速度に着目した技術であるが、成膜速度条件を変化させること、及びより短時間で膜を形成することに関しては記述がない。

【 0 0 2 2 】

特開平 8 - 3 2 0 9 4 号公報は、透明導電膜が多層であることに着目しているが、結晶とアモルファスとの組み合わせであり、透明導電膜の構成が異なっている。また、結晶の透明導電層の形成途中で、成膜速度条件を積極的に変更する記述は一切ない。更に、成膜速度条件を変更することによって成膜速度と膜構造を制御することについては記述がない。

【 0 0 2 3 】

特開平 1 0 - 3 1 0 8 6 2 号公報は、金属反射膜を活性酸素に曝してから透明導電膜を形成することによる反射率の向上に着目しており、透明導電膜の成膜速度条件の変更による表面形状の変化には何ら示唆はない。

【 0 0 2 4 】

特開平 1 1 - 2 2 0 1 5 4 号公報は、適正な凹凸の表面形状を得るために透明導電膜を 2 層とし、成膜ガス、成膜温度を変更することに着目しているが、成膜速度条件を変化させることにより適正な凹凸の表面形状を得る本発明とは異なっている。

【 0 0 2 5 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施形態例を説明するが、本発明はこれらの形態例に限定されるものではない。

【 0 0 2 6 】

図 1 は本発明による光起電力素子の断面の一例であり、基板 1 0 1 上に反射膜 1 0 2、透明導電膜 1 0 3（第 1 工程部分 1 0 3 a、第 2 工程部分 1 0 3 b、第 3 工程部分 1 0 3 c）、半導体層 1 0 5、透明電極 1 0 6、及び集電電極 1 0 7 が順に積層されている。

【 0 0 2 7 】

図 2 は図 1 に示す光起電力素子を基板上に作製するための製造装置の一例である。以下に、この装置による本発明の光起電力素子の製造方法の一例を説明する。

【 0 0 2 8 】

（1）基板 2 0 5 を基板ホルダー 2 0 4 にセットして、真空ポンプ（不図示）で成膜室 2 0 1 を真空排気する。基板の材料としては導電性のものであっても、また電気絶縁性のものであっても、さらには電気絶縁性の基板表面に導電処理を施したもののでも良い。半導体結晶バルクでも良い。又、ガラス等の透光性のものであっても良いが、変形、歪みが少なく、所望の強度を有するものであることが好ましく、Fe、Ni、Cr、Al 等の金属またはこれらの合金、ステンレス鋼などの薄板及びその複合体、及びポリエステル、ポリエチレン等の耐熱性合成樹脂のフィルム等が好ましい。

【 0 0 2 9 】

（2）成膜室 2 0 1 内を所定の圧力まで真空排気した後、原料ガス供給装置（不

図示) がガス供給管 2 0 6 からアルゴンガスを供給し、不図示の排気バルブの開度を調整し、所定の圧力に調整する。

【 0 0 3 0 】

( 3 ) 回転軸 2 0 3 により基板ホルダー 2 0 4 を回転させる。

【 0 0 3 1 】

( 4 ) ヒーター 2 0 2 の複数本の赤外線ランプを点灯し、反射膜 1 0 2 の成膜温度に加熱する。

【 0 0 3 2 】

( 5 ) 反射膜用のターゲット 2 0 7 に DC 電源 2 1 1 を入れアルゴンプラズマを生起し、シャッター 2 1 5 を開け、反射膜 1 0 2 を形成する。反射膜が所定の膜厚だけ堆積されたら、シャッター 2 1 5 を閉じ、DC 電源 2 1 1 を切る。反射膜 1 0 2 の材料としては、反射率の高い材料が好ましく、金、銀、銅、アルミ及びこれらの合金が好ましい。

【 0 0 3 3 】

( 6 ) 次に、透明導電膜の形成温度になるようにヒーター 2 0 2 を設定し、所定の温度になったら、透明導電膜の第 1 工程用のターゲット 2 0 8 に DC 電源 2 1 2 を入れ、アルゴンプラズマを生起し、シャッター 2 1 6 を開け、透明導電膜の第 1 工程部分 ( 核 ) 1 0 3 a を生成する。核が所定の成膜速度条件で所定の大きさになったら、シャッター 2 1 6 を閉じ、DC 電源 2 1 2 を切る。

【 0 0 3 4 】

( 7 ) 次に、透明導電膜の第 2 工程用のターゲット 2 0 9 に DC 電源 2 1 3 を入れ、アルゴンプラズマを生起し、シャッター 2 1 7 を開け、透明導電膜の第 2 工程部分 1 0 3 b を堆積する。第 2 工程部分が所定の成膜速度条件で所定の厚さだけ堆積されたら、シャッター 2 1 7 を閉じ、DC 電源 2 1 3 を切る。

【 0 0 3 5 】

( 8 ) 次に、透明導電膜の第 3 工程用のターゲット 2 1 0 に DC 電源 2 1 4 を入れ、アルゴンプラズマを生起し、シャッター 2 1 8 を開け、透明導電膜の第 3 工程部分 1 0 3 c を堆積する。第 3 工程部分が所定の成膜速度条件で所定の厚さだけ堆積されたら、シャッター 2 1 8 を閉じ、DC 電源 2 1 4 を切る。

## 【 0 0 3 6 】

透明導電膜の材料としては、透過率の高い材料が好ましく、亜鉛、スズ、インジウム、チタンの酸化物、及びこれらの複合化合物が好ましい。また、必要に応じて透明導電膜のスputta原料ガスとして、アルゴンと共に酸素、及び水蒸気を導入することは本発明において有効である。

## 【 0 0 3 7 】

この時、裏面反射膜 1 0 4 の表面に数百 nm の大きさの凹凸を作製することができ、光閉じ込め効果を利用できる。図 1 ではこの凹凸を模式的に強調して記している。

## 【 0 0 3 8 】

以上のようにして、基板上に反射膜 1 0 2 と透明導電膜 1 0 3 (a ~ c) が連続して作製できる。更に別の堆積装置を用いて半導体層 1 0 5、透明電極 1 0 6 を作製し、その上に集電電極 1 0 7 が形成される。更に保護樹脂を設けてもよい。

## 【 0 0 3 9 】

この様な手順によって作製した透明導電膜 1 0 3 (a ~ c) は、表面が凹凸形状となり、反射した光が半導体層 1 0 5 で効果的に吸収され光電気変換効率が向上する。

## 【 0 0 4 0 】

この透明導電膜 1 0 3 (a ~ c) の形成方法において、本発明ではその成膜速度条件を制御することを特徴とする。

## 【 0 0 4 1 】

具体的には、第 1 工程 (6) で透明導電膜の第 1 工程部分 1 0 3 a を遅い成膜速度で短時間のうちに形成する。これにより、最終的に透明導電膜の凸部の元となる核を所望する密度で形成することができる。

## 【 0 0 4 2 】

次に第 2 工程 (7) で、第 2 工程部分 1 0 3 b を速い成膜速度で形成する。この工程で、第 1 工程で形成した核密度を損なうことなく、急速に核成長させる。形成物が基板及び第 1 工程で形成した核表面全体を覆い、すなわち核から膜へと

移行した段階で第3工程（8）に入る。

【0043】

第3工程では、第1工程よりも速く、第2工程よりも遅い成膜速度で第3工程部分103cを形成する。第1工程よりも速い成膜速度にすることで、膜凹部への新たな核の生成を抑制しながら膜全体の成膜時間を短縮することができる。また、第2工程よりも遅い成膜速度にすることで、より緻密な膜質にすることができる。

【0044】

ここで本発明の第1工程、第2工程はそれぞれ核生成工程、核成長工程であり、形成物も膜とは言い難い。そのため第1工程、及び第2工程において、成膜速度というのは厳密には適当ではない。したがって、本発明における成膜速度とは、下地の表面すべてが膜と同じ組成であるときの成膜速度（単位時間当りに堆積する膜の厚さ）と定義する。換言すれば、基板上の堆積物が島状の核から膜へ移行し、堆積物全面がほぼ均一に膜として成長するときの成膜速度である。これは本発明における第3工程に相当する工程での成膜速度である。これにより、第1～第3工程を一般的な成膜速度で比較しうる。一般的に成膜速度を決定する要因は、ターゲットに印加される電圧や電流、スパッタガスの組成や濃度、成膜室の温度や圧力、ターゲットの組成や表面性などが挙げられるが、本発明においてはこれらを適宜制御することにより、結果として所望とする成膜速度が達成できればよい。

【0045】

以上、各工程の成膜速度比を特定の範囲内に制御することで光電変換効率をより一層向上させ、かつ可撓性のある基板上に堆積しても密着性に優れ、膜剥がれに強く、緻密で耐候性及び電気特性にも優れた、最適な凹凸形状を有する裏面反射膜104を形成できる。

【0046】

次に本発明の各工程における最適な成膜速度比及び凹凸の関係について説明する。

【0047】



本発明者らの検討の結果、透明導電膜形成工程の成膜速度条件と膜厚が、最終的に膜に形成される凹凸に大きく影響を与えることを見出した。

## 【 0 0 4 8 】

例えば、核生成工程である第 1 工程から成膜速度が速い場合（例えば  $10 \text{ nm} / \text{sec}$  以上）では、スパッタリングされたターゲット粒子が多量であるため、極めて短い時間で基板に粒子が堆積され、かつ核密度が高い。したがって核間距離が狭くなり、ターゲット粒子が分散されて核成長に寄与するため核の高さは低いものとなる。その後、核の部分は膜の形成に伴い凸部となるため、狭い核間距離がそのまま膜の凸間距離として維持される。その結果、膜形成が進み膜厚が厚くなるにつれ、堆積された膜上の凹凸はよりなだらかなものになり、例えば光起電力素子の裏面反射層として使用する際に最適な凹凸形状とすることが困難になる。しかし、成膜速度が速くても本発明の第 2，第 3 工程のように、既に堆積された下地に十分な凹凸が形成されている場合は、膜堆積が進むにつれ凹凸がなだらかなる傾向はあるものの、ある程度の凹凸形状を維持することができる。

## 【 0 0 4 9 】

また、成膜速度が速いと透明導電膜を所望とする膜厚まで堆積させるのに必要な時間は大幅に短縮される。ただし、膜の緻密さという点では成膜速度が遅い方がよく、特に第 3 工程のように半導体層と接する透明導電膜表面はより緻密な構造である方がよい。緻密でないとひび割れなどが発生しやすくなり、これに起因するリーク電流による素子全体の開放電圧の低下をまねく。密着性の点からも透明導電膜表面は、緻密な構造であるほうがよい。

## 【 0 0 5 0 】

さらに、前述の成膜速度を決定する種々の要因を制御して成膜速度を速く設定すると、スパッタリング放電が立たなかったり、放電は立つものの途中で短絡現象が起こって放電が断続したり、あるいはそのまま放電が停止してしまうことがある。この短絡現象とは、放電中に電圧が異常に流れ放電が不安定な状態になったり、一時的に放電が途切れたりする現象を言う。短絡現象が起こると、逆に成膜速度が低下したり、膜厚分布のムラ、欠陥などによる膜質の低下などの悪影響を及ぼすため、特に連続成膜において大きな問題となる。さらに短絡現象が起こ



ると、自己復帰することなくそのまま放電が立たなくなることもあり、生産性においても大きな問題となる。

## 【 0 0 5 1 】

そのため、本発明の第2工程のように膜の凹凸の形成に大きく影響する工程においては、第1工程で生成した核密度を維持し、急速かつ短時間のうちに膜状態へ移行させるため、可能な限り速い成膜速度条件にするほうがよく、第3工程のように膜の凹凸の形成にあまり影響がなく、所望する膜厚になるまで堆積する工程においては、膜質、成膜時間、放電の安定性の兼ね合いから最適な成膜速度条件にするほうがよい。

## 【 0 0 5 2 】

一方、第1工程から成膜速度が遅い場合（例えば  $1 \text{ nm/sec}$ ）では、スパッタリングされたターゲット粒子が少量であるため、基板に堆積する粒子は少なく、核密度は低い。したがって、核間距離が広く、生成した核に集中して核成長が行われるため、核の高さは高いものとなる。しかし、この成膜速度が遅い場合でも、成膜時間が長くなるにつれて、核の成長と共に隣り合う核との間に新たな核が形成されてしまい、核間距離が狭くなる。その結果、膜の凹凸はなだらかになってしまう。これは、核生成工程（第1工程）での厚さが  $100 \text{ nm}$  より厚くなるとこの傾向が顕著になる。また、成膜速度が遅いと透明導電膜を所望とする膜厚まで堆積させるのに時間がかかってしまい、生産性の点でも問題がある。

## 【 0 0 5 3 】

また、放電開始直後から安定した成膜速度条件で膜を形成させるには、プレスパッタしたターゲットを使用することが望ましい。新品のターゲットでは、放電開始直後と放電終了直前でターゲットの表面性が変わり、成膜速度条件が成膜とともに経時的に変化していく。一方、プレスパッタしたターゲットは最初から表面が適度に荒れているため、放電開始直後と放電終了直前がほぼ同じ成膜速度条件にすることができる。成膜速度が遅い第1工程や膜成長工程で成膜速度が多少振れても膜の凹凸形状にあまり影響のない第3工程では、この成膜速度の安定性は特に大きな問題とはならない。しかし、成膜速度が速く、膜の凹凸の形成に重要な工程である第2工程においては効果が大きい。

## 【 0 0 5 4 】

したがって、例えば光起電力素子の裏面反射層に必要な凹凸を形成する場合、工程毎に成膜速度条件を変える以下の膜形成方法が最適である。

## 【 0 0 5 5 】

まず第1工程において、遅い成膜速度条件で、特定の大きさの核を生成させる。次に第2工程において、プレスパッタしたターゲットを用いて、速い成膜速度条件で核を急速に成長させ、核密度を維持しながら早急に核状態から膜状態へ移行させる。最後に第3工程において、第2工程よりもやや遅い成膜速度条件で膜を形成することで、より緻密な膜にすることができる。全体として成膜に要する時間も短縮でき、光起電力素子の裏面反射層に必要な凹凸の形成と膜質を得ることができる。

## 【 0 0 5 6 】

本発明者らが検討した結果、第2工程と第1工程および第3工程と第1工程における最適な成膜速度比の範囲は、好ましくは2～100、より好ましくは5～50、最適には7～20である。また、第3工程は第2工程よりも遅い成膜速度条件であればよいが、第2工程と第3工程における最適な成膜速度比の範囲は、好ましくは1～10、より好ましくは1～3、最適には1.1～2である。

## 【 0 0 5 7 】

第1工程での成膜厚さの範囲は好ましくは1～100nm、より好ましくは2～80nm、最適には3～50nmが好ましい。1nmより小さいと核としての機能が果たせず、本発明の効果は得られない。100nmより大きいと核密度が高くなってしまい、透明導電膜を所望とする凹凸形状にすることが難しい。

## 【 0 0 5 8 】

第2工程での成膜厚さは好ましくは1μm以下、より好ましくは500nm以下である。この厚さで核状態から膜状態への移行がほぼ完了し、第2工程での目的である凹凸形状の形成が可能となる。

## 【 0 0 5 9 】

第3工程での成膜厚さは最終形態である光起電力素子の特性に大きく影響するが、耐歪み性、耐衝撃性や密着性を考慮すれば5μm以下が望ましい。

## 【 0 0 6 0 】

なお、ここでは例としてバッチ方式を示したが、本発明はこの方式に限らず、枚葉式、或いはロール・ツー・ロール方式等の長尺基板を搬送する方式等にも適用できる。

## 【 0 0 6 1 】

## 【実施例】

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

## 【 0 0 6 2 】

## (実施例 1)

本実施例においては、図 1 の断面模式図に示す構成の光起電力素子を図 2 の装置で作製した。

## 【 0 0 6 3 】

具体的にはステンレス基板 2 0 5 を基板ホルダー 2 0 4 にセットして、真空ポンプ（不図示）で成膜室 2 0 1 を真空排気する。所定の圧力まで真空排気した後、原料ガス供給装置（不図示）がガス供給管 2 0 6 からアルゴンガスを 3 0 s c c m 供給し、不図示の排気バルブの開度を調整し圧力を 0 . 3 P a に調整する。回転軸 2 0 3 により基板ホルダーを回転させる。

## 【 0 0 6 4 】

基板が 1 0 0 ° C になるようにヒーター 2 0 2 を設定し赤外線ランプを点灯し加熱する。所定の温度になったら反射膜用のアルミターゲット 2 0 7 に D C 電源 2 1 1 を入れアルゴンプラズマを生起し、シャッター 2 1 5 を開け、反射膜 1 0 2 を形成する。反射膜を約 1 5 0 n m 堆積し、シャッター 2 1 5 を閉じ、D C 電源 2 1 1 を切る。

## 【 0 0 6 5 】

次に、2 0 0 ° C になるようにヒーター 2 0 2 を設定し、所定の温度になったら、透明導電膜の第 1 工程用の酸化亜鉛ターゲット 2 0 8 に D C 電源 2 1 2 を入れ、アルゴンプラズマを生起し、シャッター 2 1 6 を開け、核（透明導電膜の第 1 工程部分 1 0 3 a）を形成する。第 1 工程の成膜速度を 0 . 5 n m / s e c とす

る。この成膜速度とは、下地が酸化亜鉛膜であるときの成膜速度を指している。この第1工程で生成した核が約8 nmの高さになったとき、シャッター216を閉じ、DC電源212を切る。

## 【0066】

次に、第2工程用の酸化亜鉛ターゲット209にDC電源213を入れ、アルゴンプラズマを生起し、シャッター217を開け、透明導電膜の第2工程部分103bを形成する。ここで第2工程用の酸化亜鉛ターゲット209は、予めプレスパッタしたものを用いた。第2工程の成膜速度は10 nm/secとし、核状態から膜状態へ移行し、透明導電膜が約150 nm堆積したら、シャッター217を閉じ、DC電源213を切る。第2工程と第1工程の成膜速度比は20であった。

## 【0067】

次に、第3工程用の酸化亜鉛ターゲット210にDC電源214を入れ、アルゴンプラズマを生起し、シャッター218を開け、透明導電膜の第3工程部分103cを形成する。第3工程の成膜速度は8 nm/secとし、透明導電膜全体で約1.5 μm堆積したら、シャッター218を閉じ、DC電源214を切る。第3工程と第1工程の成膜速度比は16であった。

## 【0068】

上記の方法により、反射膜102と透明導電膜103(a~c)の形成された基板を5 cm×5 cmの大きさに切断し、他装置で半導体層105、透明導電膜106、集電電極107を堆積した。

## 【0069】

## (実施例2)

本実施例においては、図1の断面模式図に示す構成の光起電力素子を図3の装置で作製した。

## 【0070】

図3の装置をメンテナンス等の為に大気開放した後、ロール状基板302を基板送り出し室301にセットし、反射膜作製室305、透明導電膜作製室306、307、308、309、310、311それぞれに基板304を貫通させ、

基板巻き取り室 3 1 6 のロール 3 1 4 に固定する。基板 3 0 4 には幅 1 2 0 mm、厚さ 0. 1 5 mm、長さ 1 5 0 m の表面に凹凸をダル仕上げで残した SUS 4 3 0 を使用した。

## 【 0 0 7 1 】

続いて圧力が 0. 1 Pa 以下になるまで膜作製室を排気した。この後、反射膜作製室 3 0 5 と透明導電膜作製室 3 0 6、3 0 7、3 0 8、3 0 9、3 1 0、3 1 1 にガス供給管 3 5 0、3 5 1、3 5 2、3 5 3、3 5 4、3 5 5、3 5 6 から不活性ガスとしてアルゴンガスを各々 3 0 s c c m 供給した。この状態で不図示の排気バルブの開度を調整して各膜作製室内の圧力を 0. 3 Pa に保った。

## 【 0 0 7 2 】

反射膜作製室 3 0 5、透明導電膜作製室 3 0 6、3 0 7、3 0 8、3 0 9、3 1 0、3 1 1 それぞれに 1 0 0 W の赤外線ランプ 6 本セットにしたヒータユニット 3 4 0、3 4 1、3 4 2、3 4 3、3 4 4、3 4 5、3 4 6 をステンレス製の反射板と共に設けておき、基板の成膜面の裏面に熱電対を接触させて 2 0 0 °C になるよう温度を制御して加熱した。

## 【 0 0 7 3 】

続いてサーボモータ 3 1 7 を動作し、巻き取りロール 3 1 4 を回転させて基板 3 0 4 の搬送を開始した。

## 【 0 0 7 4 】

反射膜作製のターゲット 3 2 0 には純度 9 9. 9 9 重量%、2 5 c m × 2 5 c m のアルミニウムターゲットを用い、このターゲット 3 2 0 に DC 電源 3 3 0 を入れアルゴンプラズマを生起し、反射膜 1 0 2 を堆積する。基板 3 0 4 がターゲット 3 2 0 上を通過する間にアルミニウム反射膜 1 0 2 を約 1 5 0 n m 形成する。

## 【 0 0 7 5 】

透明導電膜の第 1 工程に相当する作製室 3 0 6 に基板 3 0 4 を引き続き搬送した。純度 9 9. 9 9 重量%、2 5 c m × 2 5 c m の大きさのプレスパッタした酸化亜鉛ターゲット 3 2 1 に DC 電源 3 3 1 を入れアルゴンプラズマを生起し、0. 5 n m / s e c の成膜速度条件で第 1 工程部分 1 0 3 a を形成する。基板 3 0



4 がターゲット 3 2 1 上を通過する間に酸化亜鉛の核は約 8 n m の高さに成長した。

## 【 0 0 7 6 】

引き続き、透明導電膜の第 2 工程に相当する作製室 3 0 7 に基板 3 0 4 を搬送した。純度 9 9 . 9 9 重量%、2 5 c m × 2 5 c m の酸化亜鉛ターゲット 3 2 2 に D C 電源 3 3 2 を入れアルゴンプラズマを生起し、1 0 n m / s e c の成膜速度条件で第 2 工程部分 1 0 3 b を形成する。基板 3 0 4 がターゲット 3 2 2 上を通過する間に酸化亜鉛膜は約 1 0 0 n m の厚さに成長した。

## 【 0 0 7 7 】

次に、透明導電膜の第 3 工程に相当する作製室 3 0 8、3 0 9、3 1 0、3 1 1 に基板 3 0 4 を搬送した。純度 9 9 . 9 9 重量%、2 5 c m × 2 5 c m の大きさの酸化亜鉛ターゲット 3 2 3、3 2 4、3 2 5、3 2 6 を用いて各々 D C 電源 3 3 3、3 3 4、3 3 5、3 3 6 を入れアルゴンプラズマを生起し、8 n m / s e c の成膜速度条件で第 3 工程部分 1 0 3 c を形成する。第 3 工程を終了した段階で裏面反射膜 1 0 4 の膜厚は約 1 . 5 μ m であった。

## 【 0 0 7 8 】

裏面反射膜 1 0 4 （反射膜 1 0 2 及び透明導電膜 1 0 3 a ~ c ）を形成した基板 3 0 4 は巻き取り室 3 1 6 で巻き取った。なお透明導電膜の表面を傷つけないようにポリエステルフィルム製の合紙 3 1 3 を巻き取り時に基板と基板の間にはさみ込んだ。

## 【 0 0 7 9 】

本実施例における透明導電膜の第 2 工程と第 1 工程の成膜速度比は 2 0 であり、第 3 工程と第 1 工程の成膜速度比は 1 6 であった。

## 【 0 0 8 0 】

上記の方法により、裏面反射膜 1 0 4 の形成された基板を 5 c m × 5 c m の大きさに切断し、他装置で半導体層 1 0 5、透明導電膜 1 0 6、集電電極 1 0 7 を堆積した。

## 【 0 0 8 1 】

（実施例 3）



実施例 1 における透明導電膜の形成において、第 3 工程を第 2 工程の条件で形成した以外は、実施例 1 と同様にして、図 1 に示す構成の光起電力素子を作製した。

## 【 0 0 8 2 】

## (実施例 4)

実施例 1 における透明導電膜の形成において、第 2 工程でプレスパッタしたターゲットの代わりに新品のターゲットを使用して透明導電膜を形成した以外は、実施例 1 と同様にして、図 1 に示す構成の光起電力素子を作製した。

## 【 0 0 8 3 】

## (比較例 1)

実施例 1 における透明導電膜の形成において、すべての工程を第 2 工程の条件で形成した以外は、実施例 1 と同様にして、図 1 に示す構成の光起電力素子を作製した。

## 【 0 0 8 4 】

## (比較例 2)

実施例 1 における透明導電膜の形成において、第 1 工程における成膜速度条件を  $0.08 \text{ nm/sec}$  にして形成した以外は、実施例 1 と同様にして、図 1 に示す構成の光起電力素子を作製した。

## 【 0 0 8 5 】

## (比較例 3)

実施例 2 における透明導電膜の形成において、すべての工程を第 2 工程の条件で形成した以外は、実施例 2 と同様にして、図 1 に示す構成の光起電力素子を作製した。

## 【 0 0 8 6 】

## (評価)

上記の実施例及び比較例で作製した光起電力素子の初期特性をソーラーシミュレーター ( $\text{AM} 1.5$ ,  $100 \text{ mW/cm}^2$ , 表面温度  $25^\circ\text{C}$ ) を用いて光電変換効率を測定した結果を表 1 に示す。尚、光電変換効率の評価は、実施例 1 の光電変換効率を基準として、相対値が  $1.00$  であるときは◎、 $0.95$  以上  $1.$

0 0 未満は○、0. 9 0 以上 0. 9 5 未満は△、0. 9 0 未満は×として評価した。

【0 0 8 7】

【表 1】

	成膜方法	成膜速度 [nm/sec]			成膜速度比		ターゲット (第 2 工程)	光電変換効率
		第 1 工程	第 2 工程	第 3 工程	第 2 工程 / 第 1 工程	第 3 工程 / 第 1 工程		
実施例 1	バッチ式	0. 5	10	8	20	16	ガラスバッチ	◎
実施例 2	連続式	0. 5	10	8	20	16	ガラスバッチ	◎
実施例 3	バッチ式	0. 5	10	10	20	20	ガラスバッチ	○
実施例 4	バッチ式	0. 5	10	8	20	16	新品	△
比較例 1	バッチ式	10	10	10	1	1	ガラスバッチ	×
比較例 2	バッチ式	0. 08	10	8	125	100	ガラスバッチ	×
比較例 3	連続式	10	10	10	1	1	ガラスバッチ	×

【0 0 8 8】

表 1 から明らかなように、比較例 1、2、3 のように成膜速度条件が本発明の

条件から逸脱した場合、光電変換効率は著しく低下する。

【 0 0 8 9 】

また、実施例 3 のように第 3 工程が第 2 工程と同じ成膜速度条件である場合には、実施例 1 に比べて光電変換効率が低い。したがって、第 3 工程の成膜速度を第 2 の成膜速度よりも遅くすることによって、より優れた効果が得られることが判る。

【 0 0 9 0 】

さらに、実施例 4 のように第 2 工程に新品のターゲットを使用した場合には、実施例 1 に比べて光電変換効率が低い。したがって、第 2 工程におい、プレスパッタしたターゲットを使用することによって、より優れた効果が得られることが判る。

【 0 0 9 1 】

【発明の効果】

本発明の透明導電膜の製造方法によれば、透明導電膜の形成工程において、各工程の成膜速度条件を管理することで、（１）光起電力素子の裏面反射膜として最適な表面形状を有し、（２）透明導電膜の形成速度が速く、（３）緻密な膜質の透明導電膜を形成することができる。そして、この透明導電膜を用いることで、光電変換効率の良好でかつ信頼性の高い光起電力素子を低コストで作製する事が可能である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明による光起電力素子の一例を模式的に示す断面図である。

【図 2】

光起電力素子の裏面反射膜を形成するための装置の一例を示す概略図である。

【図 3】

光起電力素子の裏面反射膜を形成するための装置の別の例を示す概略図である。

【符号の説明】

1 0 1 基板

- 1 0 2 反射膜
- 1 0 3 a 透明導電膜 (第 1 工程部分)
- 1 0 3 b 透明導電膜 (第 2 工程部分)
- 1 0 3 c 透明導電膜 (第 3 工程部分)
- 1 0 4 裏面反射膜
- 1 0 5 半導体層
- 1 0 6 透明電極
- 1 0 7 集電電極
- 2 0 1 成膜室
- 2 0 2 ヒーター
- 2 0 3 回転軸
- 2 0 4 基板ホルダー
- 2 0 5 基板
- 2 0 6 ガス供給管
- 2 0 7 ~ 2 1 0 ターゲット
- 2 1 1 ~ 2 1 4 電源
- 2 1 5 ~ 2 1 8 シャッター
- 2 1 9 プラズマ
- 3 0 1 基板送り出し室
- 3 0 2 ロール状基板
- 3 0 3 ローラー
- 3 0 4 基板
- 3 0 5 反射膜作製室
- 3 0 6 ~ 3 1 1 透明導電膜作製室
- 3 1 2 ステアリングローラー
- 3 1 3 合紙
- 3 1 4 ロール状基板
- 3 1 5 マグネットローラー
- 3 1 6 巻き取り室

3 1 7    サーボモータ

3 2 0 ~ 3 2 6    ターゲット

3 3 0 ~ 3 3 6    電源

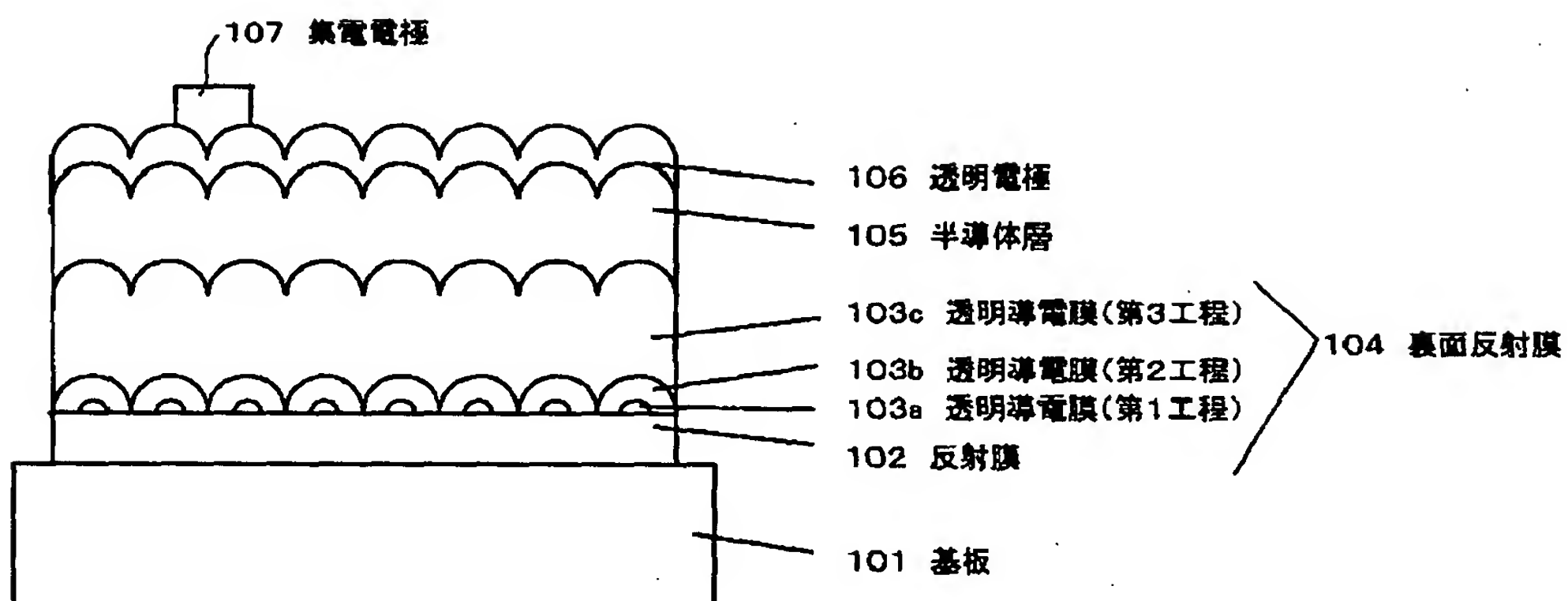
3 4 0 ~ 3 4 6    ヒータ

3 5 0 ~ 3 5 6    ガス供給管

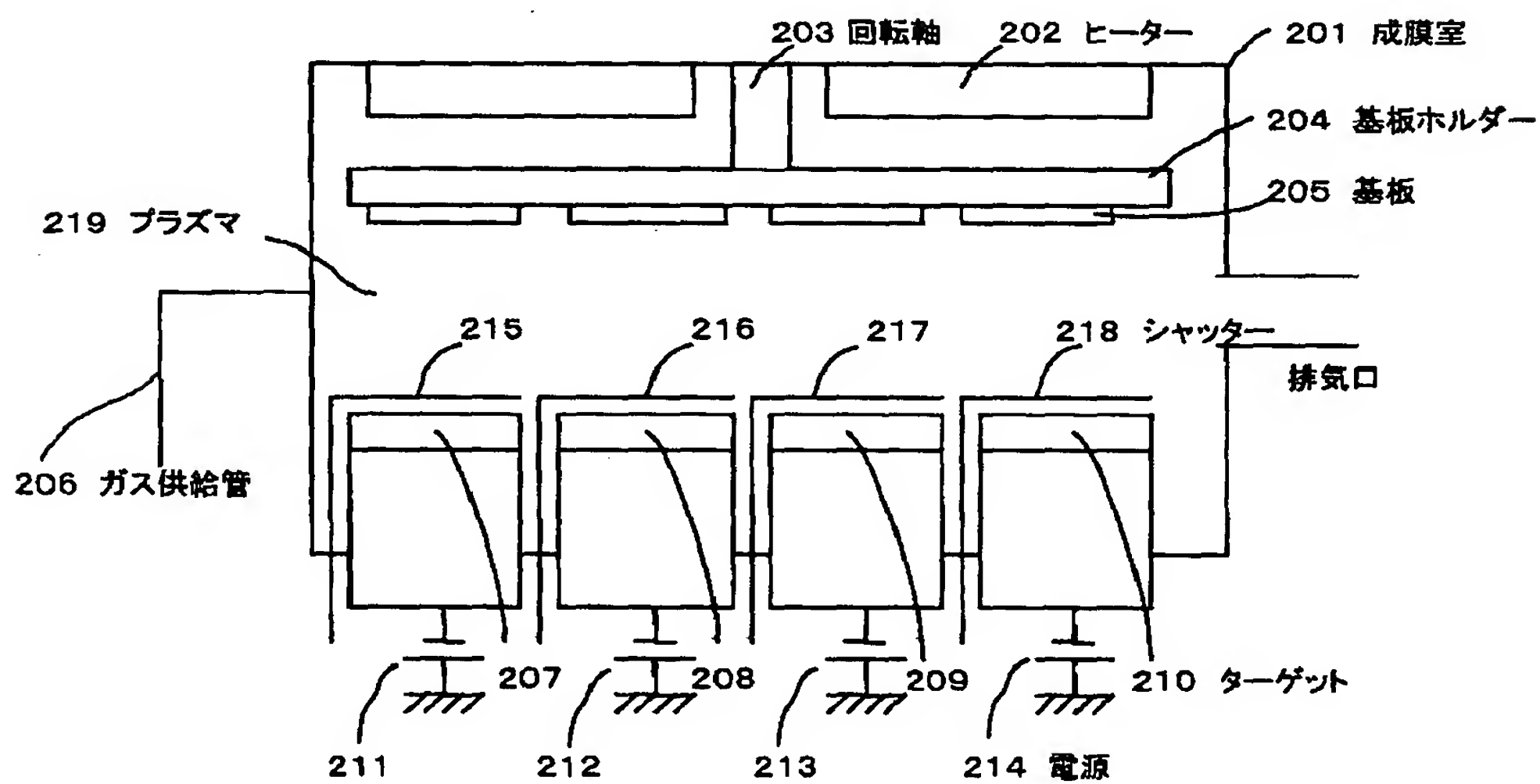
3 6 0    真空ポンプ

【書類名】 図面

【図 1】

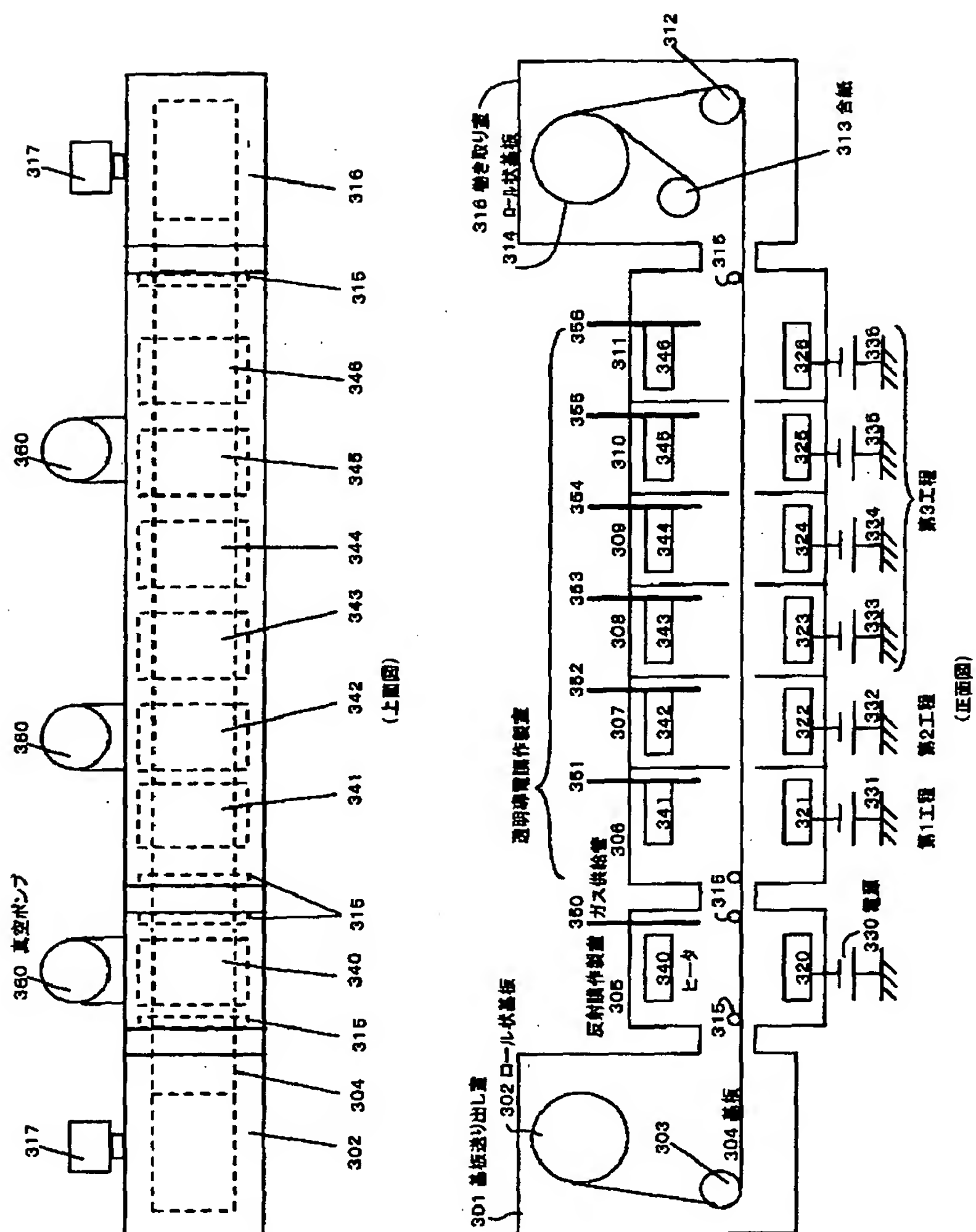


【図 2】





【图 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低コスト化に有利な堆積形成方法により、光閉じ込め効果の高い凹凸形状を有する透明導電膜を短時間で形成することができ、光起電力素子の積層構造へ適用することで、光起電力特性を向上し、量産性を高めた透明導電膜の製造方法を提供する。

【解決手段】 少なくとも表面が金属層からなる基板上に透明導電膜を形成する方法において、第 1 の成膜速度で形成する第 1 工程と、第 2 の成膜速度で形成する第 2 工程とを有し、各工程の成膜速度の関係が、

$$2 \leq (\text{第 2 の成膜速度}) / (\text{第 1 の成膜速度}) \leq 100$$

を満たす条件で成膜を行う。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001007]

1. 変更年月日 1990年 8月30日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
氏 名 キヤノン株式会社